Haftfestigkeit und Raumbeanspruchung organischer Liganden in Molekülverbindungen

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms- Universität zu Bonn.

Von

Fritz Riedel

aus Köln-Deutz

Köln-Deutz 1929

Nagelschmidtsche Buchdruckerei, Köln-Deutz, Reischplatz 3.

Berichterstatter:
Privatdoz. Dr. E. Hertel, Prof. Dr. Pfeiffer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

In Dankbarkeit
meinen Eltern
gewidmet.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung Seite

Theoretischer Teil 200

1) Koordinationschemische Betrachtungen 202

2) Physikalischchemische Betrachtungen

a) Haftfestigkeit der Liganden 204

b) Raumerfüllung der Liganden 208

c) Dissoziationswärmen 213

Praktischer Teil

1) Methoden 216

Darstellungsmethoden 216

Analysenmethoden 217

Bestimmung des Molvolumen 218

2) Präparate

Nickelcyanid-Ammoniak 210

Wasserhaltiges Nickelcyanid u. d. aliphatischen Amine 210

Nickelcyanid - 2 Methylamin . . . . . .

„ 1 „ 210

„ Aethylamin 210

„ Propylamin 211

„ Butylamin 211

„ Dimethylamin 211

„ Diaethylamin 211

„ Triaethylamin 212

Wasserfreies Nickelcyanid u. d. alphatischen Amine 211

Nickelcyanid - Methylamin 211

„ Aethylamin 211

„ Propylamin 211

„ Butylamin 211

„ Dimethylamin . . . . . .

„ Diaethylamin 212

„ Dipropylamin . . . . . .

Nickelcyanid und Triaethylamin 212

Wasserhaltiges Nickelcyanid u. d. aromatischen Amine 219

Nickelcyanid - 2 Anilin 219

„ 1 Anilin 219

Seite
Wasserfreies Nickelcyanid und Anilin 220
Nickelcyanid und Benzylamin 220
Wasserhaltiges Nickelcyanid und 1 Bezylamin . . . 221
Wasserhaltiges Nickelcyanid und 2 Bezylamin . . . 222
Wasserfreies Nickelcyanid und Benzylamin 222
Verbindungen von Nickelcyanid mit Benzylamin und Wasser 222
Nickelcyanid und w-Phenylaethylamin 223
Nickelcyanid-Ammoniak-Benzol 224
„ Benzol 225
„ Ammoniak-Wasser 225
„ Benzylalkohol 226

Einleitung.

K. A. Hofmann und seine Mitarbeiter [1]) stellten um die Jahrhundertwende einige Molekülverbindungen des Nickelcyanids mit aromatischen Stoffen dar, die von koordinationschemischem Interesse sind. Die erhaltenen Verbindungen lassen sich theoretisch von dem Doppelcyanid $Ni(CN)_2\ 2\ K\ CN$ ableiten, dem sachgemäß die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} CN & & CN & K \\ & Ni & & \\ CN & & CN & K \end{matrix}$$

zuzuschreiben ist. Denkt man sich in diesem die beiden Cyankalimoleküle durch Ammoniak ersetzt, so erhält man die Verbindung

$$\begin{matrix} CN & & HN_3 \\ & Ni & \\ CN & & NH_3 \end{matrix}$$

Ein Ammoniakmolekül dieser hypothetischen Verbindung kann man sich nun wieder durch ein Benzol- oder Anilin- oder Phenol-Molekül ersetzt denken; so kommt man zur koordinationstheoretischer Formulierung der Hofmann'schen Körper, wobei die Koordinationszahl 4 für das Nickel erhalten bleibt.

$$\begin{matrix} CN & & NH_3 & & CN & & NH_3 & & CN & & NH_3 \\ & Ni & & & & Ni & & & & Ni & & H_2O \\ CN & & C_6H_5NH_2 & & CN & & C_6H_6 & & CN & & C_6H_5OH, \end{matrix}$$

E. Hertel und Rissel [2]) konnten zeigen, daß eine der Verbindung mit Benzol und Ammoniak analoge Verbindung mit Benzol und Methylamin

$$\begin{matrix} CN & & NH_2\,CH_3 \\ & Ni & \\ CN & & C_6H_6 \end{matrix}$$

erhalten werden kann, während Benzol in Gemeinschaft mit den höheren primären sowie sekundären und tertiären Aminen nicht in den Komplex einzutreten vermag. Von besonderem Interesse ist eine von E. Hertel und E. Rissel dargestellte und vom Verfasser reproduzierte Verbindung, die auf ein Nickelcyanidmolekül 2 Moleküle Anilin enthält

$$\begin{matrix} CN & & Anilin \\ & Ni & \\ CN & & Anilin \end{matrix} .$$

[1]) K. A. HOFMANN und F. KÜSPERT, Z. anorg. Chem. 15 204 (1897)
[2]) E. RISSEL Disserttation Bonn 1927.

Die Leichtigkeit mit der sich diese Verbindung unter der Wirkung von Anilin auf wasserhaltiges Nickelcyanid bildet, sehen wir als Stütze der Annahme an, daß die Bindung des Anilins an das Nickel durch Absättigung der Nebenvalenzen des Phenylkerns des Anilins bewirkt wird. Die Bindung des Nickels an die Amidogruppe des Anilins ist unwahrscheinlich, da bei der Reaktion von Aminen mit wasserhaltigem Nickelcyanid immer nur ein Aminmolekül in den Komplex einzutreten vermag.

Hofmann und seine Mitarbeiter hatten gezeigt, daß außer Benzol, Anilin, Phenol, Furfuran, Thiophen, Pyrrol und Pyridin keine aromatischen Körper sich mit Nickelcyanid verbinden können. Er brachte dieses unterschiedliche Verhalten der aromatischen Verbindungen gegenüber Nickelcyanid in Zusammenhang mit ihrem Molvolumen. Stoffe, deren Molvolumen eine bestimmte Grenze (91) überschreitet, sind zur Anlagerung nicht mehr fähig. E. Hertel und E. Rissel haben nachgewiesen, daß es möglich ist, Benzolderivate von bedeutend größerem Molekularvolumen an Nickelcyanid anzulagern. Sie erreichten das dadurch, daß sie in einer Seitengruppe der aromatischen Komponenten eine Amidogruppe einführten, die als zweites Additionszentrum wirkt.

Da es von Interesse war, zu erfahren, ob in den Verbindungen des Nickelcyanids mit Benzylamin und w-Phenylaethylamin die Amidogruppe der organischen Komponenten allein als Additionszentrum fungiert oder ob außer ihr noch der Phenylkern sich an das Nickel addiert, haben wir umfassende Untersuchungen über die Affinitätsverhältnisse und Raumbeanspruchung bei den Molekülverbindungen des Nickcyanids mit einer ganzen Reihen aliphatischer und aromatischer Amine angestellt, worüber im Folgenden berichtet werden soll. Eins der Ergebnisse sei im Zusammenhang mit dem oben Gesagten hier schon vorweg genommen: „In den Molekülverbindungen des Nickelcyanids mit Benzylamin und w-Phenylaethylamin wirken sowohl die Amidogruppe als auch der Phenylkern als Additionszentren."

Haftfestigkeit und Raumbeanspruchung organischer Liganden in Molekülverbindungen

Bei[1]) der Durchführung der Konstitutionsbeweise für die Molekülverbindungen der Metallsalze werden vielfach physiko-chemische Methoden angewandt. Die Diskussion der Dissoziationsverhältnisse der Metalliake zwang dazu, die „Kombinationsformel" in die „Koordinationsformeln" überzuführen. Zahlreiche Konstitutionsaufklärungen verdanken wir dem optischen Studium der Isomerieerscheinungen. In neuerer Zeit sind vor allem von W. Biltz und seiner Schule die thermochemischen Methoden zur Untersuchung der Molekülverbindungen ausgebildet worden. Über einen Versuch, Tensionsmessungen an anorganisch-organischen Molekülverbindungen für den Konstitutionsbeweis auszuwerten, soll im folgenden berichtet werden.

Die Molekülverbindungen des Nickelcyanids.

K. A. Hofmann und seinen Mitarbeitern[2]) verdanken wir die Kenntnis einiger Molekülverbindungen des Nickelcyanids mit aromatischen Liganden, die von koordinationstheoretischem Interesse sind. Die Verbindungen Nickcyanid-Ammoniak aromatischer Körper (Benzol, Anilin, Phenol, Furfuran oder Pyrrol) lassen sich theoretisch ableiten von dem Doppelcyanid:

$$NiCy_2 , 2\ KCy = \begin{matrix} Cy & Cy & K \\ Ni & & \\ Cy & Cy & K \end{matrix}$$

durch Ersatz des einen Cyankaliummoleküls durch Ammoniak und

[1]) siehe Z. anorg. und allg. Chem. 178 (1929), 202

[2]) K. A. HOFMANN und F. KÜSPERT, Z. anorg. Chem. 15 (1897), 204; K. A. HOFMANN und F. HÖCHTLEN, Ber. 36 (1903), 1149; K. A. HOFMANN und ARNOLDI, Ber. 39 (1906), 339.

des anderen durch die organische Komponente. Die Verbindungen sind also sachgemäß durch folgendes Bild zu formulieren:

$$\begin{bmatrix} \text{Cy} & & \text{Ammoniak} \\ & \text{Ni} & \\ \text{Cy} & & \text{org. Komp.} \end{bmatrix}$$

Wie die Autoren zeigten, sind außer den genannten weitere Derivate des Benzols (Homologe, Ringhomologe, Substitutionsprodukte) nicht zum Eintritt in den Komplex fähig. Hofmann erklärt das unterschiedliche Verhalten der aromatischen Verbindungen durch die Größe ihres Molvolumens, indem er annimmt, daß eine aromatische Verbindung mit Nickelcyanid nur dann zusammentreten kann, wenn ihr Molvolumen eine bestimmte Grenze (etwa 91 cm^3) nicht überschreitet. Die bindenden Nebenvalenzen nimmt Hofmann von den ungesättigten Ringkohlenstoffen der aromatischen Komponenten ausgehend an, was mit den Vorstellungen der Lokalisationstheorie im Einklang steht.[1])

Die Gültigkeit der Pfeiffer'schen Ansicht über die Lokalisation der Restaffinitätskräfte vorausgesetzt, ließe sich erwarten, daß die Einführung koordinativ ungesättigter Gruppen in die Seitenketten von Benzolhomologen zur Bildung von Körpern führen könnte, die trotz relativ großen Molvolumens zur Anlagerung an Nickelcyanid fähig wären. Die eingeführte Gruppe würde dann als ein zweites Additionszentrum wirken. Es wäre nach Hofmann nicht anzunehmen, daß Benzylalkohol (Molvolumen 112 cm^3) und Benzylamin (Molvolumen 109 cm^3) mit Nickelcyanid zusammentreten. Demgegenüber bleibt aber die Möglichkeit offen, daß Benzylamin z. B. sich doch mit Nickelcyanid verbindet durch Affinitätsabsättigung an der Amidogruppe. Die Existenz zahlreicher Molekülverbindungen des Nickelcyanids mit aliphatischen Aminen, bei denen zweifellos die Amidogruppe anlagernd wirkt, ließ erwarten, daß aliphatische Amine, in die ein aromatischer Kern eingeführt ist, in analoger Weise reagieren. Der Versuch zeigte, daß Benzylamin und ω-Phenyläthylamin Molekülverbindungen mit Nickelcyanid bilden. ω-Phenyläthylamin hat sogar das Molvolumen 126 cm^3.

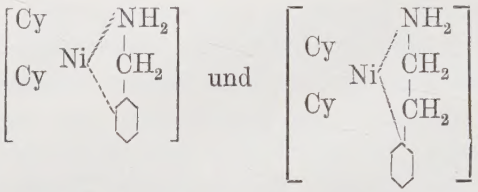
Ausgehend von der Annahme, daß die organische Komponente nicht als „Ganzes" an die anorganische gebunden ist, sondern daß die Restaffinitätskräfte von ganz bestimmten Atomen oder Atom-

[1]) Pfeiffer, Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924), 280.

gruppen, sogenannten Additionszentren, im Molekül der organischen Komponenten ausgehen (Lokalisationstheorie), hat man zur Formulierung der Konstitution der genannten Verbindungen zwei Möglichkeiten:

$$\begin{matrix} Cy \\ Ni\ldots N\,H_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ Cy \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} Cy \\ Ni\ldots NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ Cy \end{matrix} \quad (I)$$

oder



(II)

Für beide Formeln lassen sich Belege durch Hinweis auf analoge Körper beibringen, da das Nickel in den Molekülverbindungen des Nickelcyanids sowohl koordinativ dreiwertig als auch koordinativ vierwertig auftreten kann.

$$Cy_2\overset{3}{Ni}\ldots Pyridin^1), \quad Cy_2\overset{3}{Ni}\ldots N(CH_3)_3,$$

$$\begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\overset{4}{Ni}\begin{matrix} Anilin \\ Anilin \end{matrix}, \quad \begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\overset{4}{Ni}\begin{matrix} NH_2\cdot CH_3 \\ Benzol \end{matrix}, \quad \begin{matrix} Cy \\ Cy \end{matrix}\overset{4}{Ni}\begin{matrix} NH_2\cdot CH_3 \\ NH_2\cdot CH_3 \end{matrix}$$

Lediglich durch koordinationschemische Betrachtung läßt sich zwischen den beiden Formulierungen (I) und (II) nicht entscheiden. Es wurde versucht, die Frage auf Grund des im folgenden Kapitel geschilderten Gedankenganges zu beantworten.

Die Haftfestigkeit der Liganden.

Läßt man auf frisch gefälltes, wasserhaltiges Nickelcyanid die wäßrigen Lösungen aliphatischer Amine einwirken, so erhält man vielfach Molekülverbindungen des Nickelcyanids mit einem Mol Amin. Solche Molekülverbindungen wurden mit Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Dimethylamin, Dipropylamin und Trimethylamin isoliert.[2]) Diäthylaminlösung wirkt hydrolisierend wobei apfelgrünes, gallertartiges Nickelhydroxyd entsteht. Die Molekülverbindung des Nickelcyanids mit einem Mol Diäthylamin kann aber durch direkte Einwirkung von wasserfreiem Diäthylamin auf wasserfreies Nickelcyanid dargestellt werden. Die Verbindung Nickelcyanid–1 Methylamin entsteht nur bei Anwendung sehr verdünnter Methylaminlösung, konzentrierte Lösung läßt die Verbindung Nickel-

[1]) K. A. Hofmann und H. Arnoldi, l. c.; bezüglich der anderen Verbindungen siehe weiter unten.

[2]) Beschreibung und Analyse dieser Verbindungen finden sich im letzten Kapitel dieser Arbeit (S. 209ff.).

cyanid-2 Methylamin entstehen. Aus Nickelcyanid und primären Aminen im wasserfreien Zustand entstehen Molekülverbindungen vom Typus Nickelcyanid-2 Amin.

Um zu erfahren, wie fest in den Molekülverbindungen vom Typus Nickelcyanid-1 Amin die organische Komponente an das Nickel gebunden ist, wurden die Dampfdrucke dieser Verbindungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die erhaltenen Dampfdruckkurven haben einen stetigen Verlauf, zeichnet man sie in einem Koordinatensystem mit dem reziproken Wert der Temperatur als Abszisse und dem Logarithmus des Dampfdrucks als Ordinate, so sind sie geradlinig. In einem gewöhnlichen p, T-Diagramm schneiden sie sich nicht und unterscheiden sich nur durch die Steilheit ihres Anstiegs. Da mit wachsender Temperatur der Anstieg des Dampfdrucks einer Molekülverbindung um so stärker sein wird,

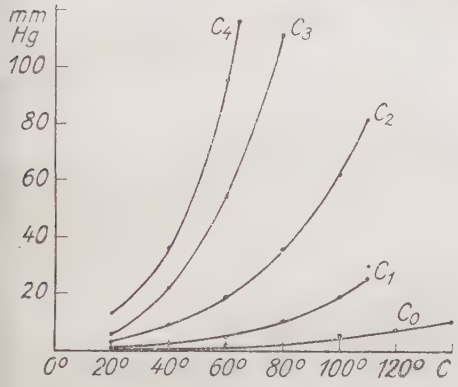


Fig. 1.

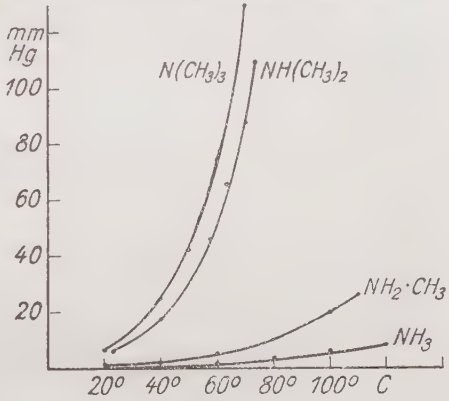


Fig. 2.

je lockerer das Amin gebunden ist, charakterisiert der Kurvenverlauf die Haftfestigkeit der organischen Komponente. In Fig. 1 sind die Dampfdruckkurven der Molekülverbindungen (1 : 1) des Nickelcyanids mit Ammoniak (C_0), Methylamin (C_1), Äthylamin (C_2), Propylamin (C_3) und Butylamin (C_4) zusammengestellt. Unterhalb 0° sind die Dampfdrucke unmeßbar klein, erst bei Zimmertemperatur beginnt ihre Meßbarkeit. Die Haftfestigkeit der Amine nimmt mit wachsender Kohlenstoffkette ab. Fig. 2 enthält die Dampfdruckkurven der Verbindungen mit Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin. Man sieht, daß die Haftfestigkeit vom Ammoniak über das primäre und sekundäre zum tertiären Amin abnimmt.

Würde die Haftfestigkeit der Amine nur von ihrem Molvolumen abhängen, so müßte der Verlauf der Kurven für die Molekülverbindungen isomerer Amine annähernd identisch sein. Das ist nun

nicht der Fall, wie aus dem Vergleich der Kurven für die Verbindungen mit Äthylamin und Dimethylamin, Butylamin und Diäthylamin, sowie Propylamin und Trimethylamin hervorgeht (Fig. 3). Außer der Raumbeanspruchung dürfte die Polarisierbarkeit der Amine maßgebend für ihre Haftfestigkeit sein.

Der Vergleich der Dampfdruckkurven der Molekülverbindungen des Nickelcyanids mit den aromatischen Aminen Benzylamin (1) und ω-Phenyläthylamin (2) im Molverhältnis 1 : 1 zeigt, daß die Haftfestigkeit des letzteren bedeutend größer ist als die des ersteren (Fig. 4).

Dieses Verhalten kann folgendermaßen erklärt werden. Läßt man auf eine ammoniakalische Nickelcyanidlösung, die mit Eisessig

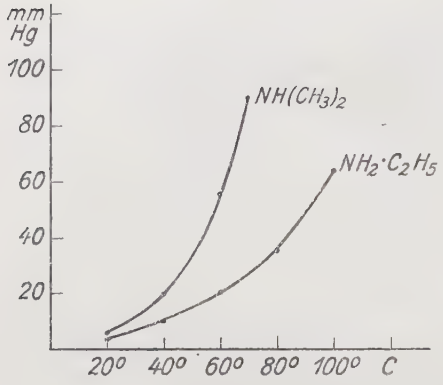


Fig. 3.

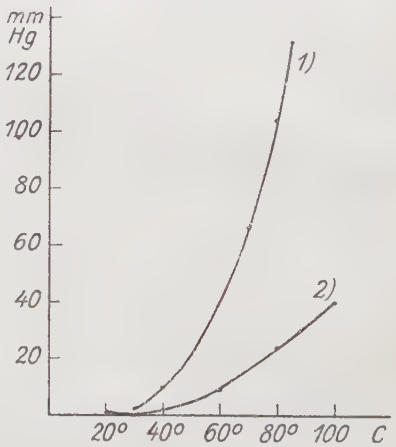


Fig. 4.

bis zur beginnenden Trübung abgestumpft ist, unter kräftigem Schütteln Benzylamin einwirken, so erhält man die Verbindung:

$$\begin{bmatrix} Cy & & NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ & Ni & \\ Cy & & H_2O \end{bmatrix}$$

	Berechnet	Gefunden:
Ni	24,88%	25,86%
N	17,81 „	17,83 „
Benzylamin	45,42 „	44,59 „
H_2O	7,63 „	7,42 „

Aus der Verbindung kann durch Behandeln über metallischem Natrium das Wasser abgebaut werden. So gelangt man zu der Verbindung:

Nickelcyanid–Benzylamin.

Versetzt man Nickelcyanid mit Trimethylamin und Benzylamin und schüttelt kräftig durch, so resultiert nach dem Waschen und Trocknen ein violetter Körper

$$\left[\begin{matrix} Cy & & NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ & Ni & \\ Cy & & N(CH_3)_3 \end{matrix}\right]$$

Berechnet:	Gefunden:
Ni 21,19%	21,38%
N 20,22 „	20,08 „

In den Molekülverbindungen des Nickelcyanids mit Benzylamin kann also die vierte Koordinationsstelle leicht durch einen weiteren Liganden (z. B. Wasser, Trimethylamin, u. a.) besetzt werden. Wird dieser aus dem Komplex herausgenommen, so bleibt das Benzylamin durch die Amidogruppe an das Nickelatom gebunden. Die Bindung ist aber nicht sehr stark, wie aus dem steilen Verlauf der Dampfdruckkurve zu schließen ist. Wir entscheiden uns für die Formulierung I der Verbindung Nickelcyanid–Benzylamin.

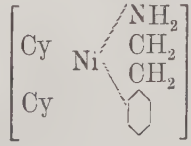
$$\begin{matrix} Cy \\ Ni \ldots NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5. \\ Cy \end{matrix}$$

Löst man dagegen salzsaures ω-Phenyläthylamin in Wasser und gibt langsam unter kräftigem Schütteln die äquivalente Menge ammoniakalischer Nickelcyanidlösung hinzu, so fällt ein flockiger Niederschlag von violettstichig weißer Farbe aus. Er enthält weder Ammoniak noch Wasser und hat die Zusammensetzung:

Nickelcyanid–ω-Phenyläthylamin.

Berechnet:	Gefunden:
Ni 25,3%	a) 25,31% b) 25,33%
N 18,1 „	c) 18,5 „ d) 18,5 „

Da in dieser Molekülverbindung die vierte Koordinationsstelle nicht durch einen weiteren Liganden (Wasser, Ammoniak) besetzt ist, und die Dampfdruckkurve sehr flach verläuft, die Haftfestigkeit der organischen Komponenten an das Nickelcyanid also stark ist, schließen wir, daß das ω-Phenyläthylamin an das Nickel sowohl durch die Amidogruppe als auch durch den Phenylkern gebunden ist. So kommt eine Art Ringschluß zustande. Die Molekülverbindung ist im Sinne der Formel (II) darzustellen:



Das Nickelatom ist in ihr koordinativ vierwertig, die dritte Koordinationsstelle wird von der Amidogruppe, die vierte vom Phenylkern besetzt. So ergibt sich eine vollkommene Analogie dieser Verbindung zu dem Hofmann'schen Körper Nickelcyanid-Ammoniak–Benzol. Denkt man sich in ihm die addierten Komponenten durch eine Äthylenbrücke verbunden, so ergibt sich unsere Molekülverbindung.

Raumbeanspruchung der Liganden.

Das Molvolumen des Nickelcyanids beträgt 45,1 cm^3. Lagert das Nickelcyanid organische Körper an, so wird sein Gitter erweitert, in allen Fällen ist das Molvolumen der Molekülverbindungen größer als das des Nickelcyanids. Die Zunahme des Molvolumens ist annähernd gleich dem Nullpunktsvolumen des angelagerten Liganden. In der folgenden Tabelle sind in der ersten Kolumne die Molvolumina einiger Molekülverbindungen des Nickelcyanids zusammengestellt. Die zweite Kolumne enthält die Differenz der Molvolumina der Molekülverbindungen und des Nickelcyanids. Ihre Werte entsprechen also der Raumbeanspruchung der Liganden in den Molekülverbindungen. In der dritten Kolumne stehen die nach der Formel von Lorenz[1])

$$V_0 = \frac{V}{0{,}77 + 0{,}64 \cdot \frac{T}{T_s}}$$

berechneten Nullpunktsvolumina. (V_0 = Nullpunktsvolumen, V = Molvolumen bei der Temperatur T, T_s = Siedepunkt.) Der Unterschied der Werte in Kolumne 2 und 3 ist in der vierten Kolumne angegeben.

Tabelle.

Molekülverbindungen	Molvolumina der Molekülverbindung	Raumbeanspruchg. der Liganden	Nullpunktsvolumina der organischen Komponente	Differenz
$NiCy_2 \cdot NH_3$	64	19	18	+ 1
$NiCy_2 \cdot NH_2 \cdot CH_3$ . . .	82	37	31	+ 6
$NiCy_2 \cdot NH_2 \cdot C_2H_5$ . .	92	47	46	+ 1
$NiCy_2 \cdot NH_2 \cdot C_3H_7$ . .	118	73	61	+12
$NiCy_2 \cdot NH_2 \cdot C_4H_9$ . .	135	90	76	+14
$NiCy_2 \cdot NH : (CH_3)_2$ . .	103	58	48	+10
$NiCy_2 \cdot NH : (C_2H_5)_2$ . .	119	74	77	− 3
$NiCy_2 \cdot$ Anilin	127	82	79	+ 3
$NiCy_2 \cdot 2$ Anilin	207	81	79	+ 2
$NiCy_2 \cdot$ Benzylamin . .	144	99	95	+ 4

[1]) Lorenz, Z. anorg. u. allg. Chem. 94 (1916), 240.

Bei den Molekülverbindungen des Nickelcyanids mit den primären aliphatischen Aminen ist die Raumbeanspruchung des Liganden immer größer als sein Nullpunktsvolumen. Die Differenz steigt mit wachsender Kohlenstoffkette, der Wert für Äthylamin fällt ein wenig aus der Reihe. (Auch die Raumbeanspruchung des Diäthylamins ist auffallend klein.) Das Nullpunktsvolumen nimmt bei den primären Aminen um 15 cm^3 pro Methylengruppe zu, ihre Raumbeanspruchung in den Molekülverbindungen durchschnittlich um 18 cm^3. Der Unterschied im Nullpunktsvolumen von Benzylamin und Anilin beträgt 16 cm^3, die Differenz der Molvolumina der entsprechenden Molekülverbindungen 17—18 cm^3.

Die dargestellten Molekülverbindungen.

Im Verlauf der Untersuchungen wurden von den Mitarbeitern zahlreiche Molekülverbindungen des Nickelcyanids dargestellt, die in den Dissertationen der Herren[1]) ausführlich beschrieben worden sind. Hier sollen nur die Körper geschildert werden, die im Vorangehenden erwähnt wurden. Zunächst seien aber noch einige Verbindungen besprochen, die vom koordinationschemischen Standpunkt einiges Interesse beanspruchen.

In Analogie zu dem von Hofmann dargestellten Körper Nickelcyanid–Ammoniak–Benzol konnte nur noch die Verbindung Nickelcyanid–Methylamin–Benzol erhalten werden. In Gemeinschaft mit Äthylamin, Propylamin, Trimethylamin u. a. kann Benzol nicht an Nickelcyanid herantreten. Dagegen ist Anilin fähig, neben einer ganzen Reihe von Aminen die vierte Koordinationsstelle im Nickelcyanid zu besetzen (Rissel, Diss.).

F. Küspert[2]) beschreibt die Verbindung Nickelcyanid–Anilin–$^1/_2$ Wasser. Durch scharfes Trocknen kann das Wasser der Verbindung vollkommen entzogen werden. Außer der so erhaltenen Verbindung Nickelcyanid–Anilin kann man aber noch eine Verbindung

$$\begin{bmatrix} Cy & & Anilin \\ & Ni & \\ Cy & & Anilin \end{bmatrix}$$

darstellen. Läßt man unter Eiskühlung auf frischgefälltes Nickelcyanid frisch destilliertes Anilin einwirken, so erhält man einen blau-

[1]) R. Rissel, Dissertation Bonn 1927; F. Riedel, Dissertation Bonn 1928.
[2]) F. Küspert, l. c.

grauen Bodenkörper. Nach dem Abfiltrieren wäscht man mit verdünntem Alkohol und trocknet über Kalihydrat im Vakuum.

Berechnet:	Gefunden:
Ni 19,8%	19,99%
N 18,85%	18,7%

Nickelcyanid und Ammoniak.

Versetzt man frisch gefälltes Nickelcyanid in der Kälte mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak, so entsteht eine tief blaue Lösung. Aus dieser kristallisieren blaue Gebilde aus, die Nickelcyanid und Ammoniak im Verhältnis 1 : 1 und Wasser in wechselnden Mengen je nach den Versuchsbedingungen (Temperatur, Konzentration) enthalten. Vom Wasser können die Präparate durch sorgfältiges Trocknen vollkommen befreit werden, wobei es sich nicht immer ganz vermeiden läßt, daß geringe Mengen Ammoniak verloren gehen. Die Bestimmungen wurden mit einem Präparat von folgender Zusammensetzung vorgenommen.

Berechnet:	Gefunden:
Ni 45,94%	a) 46,43% b) 46,50%
C 18,79 „	19,12 „
H 2,37 „	2,10 „
N 32,90 „	32,80 „

Die grüne Substanz nimmt an der Luft wieder Wasser auf und färbt sich dabei blau. In Wasser erfolgt die Aufnahme des Wassers sehr rasch.

Wasserhaltiges Nickelcyanid und die aliphatischen Amine.

Fügt man zu gefälltem Nickelcyanid die Lösung eines Amins, so tritt ein Farbenumschlag ein — die apfelgrüne Farbe des wasserhaltigen Nickelcyanids hellt sich auf und wird violettblau —, wenn die Bildung einer Molekülverbindung erfolgt. Die Elementaranalyse der so erhaltenen Verbindungen führt fast immer zu der Formel Nickelcyanid–1 Amin. Nur bei Methylamin gelingt es, zwei Mol Amin anzulagern, wenn man unter Kühlung bei hoher Konzentration arbeitet. Die Präparate wurden mit Wasser und Alkohol gewaschen.

Nickelcyanid–1 Methylamin.

Berechnet:	Gefunden:
Ni 41,40%	a) 41,81% b) 41,90%
C 25,40 „	25,51 „
H 3,56 „	3,35 „
N 29,25 „	29,65 „

Nickelcyanid–1 Äthylamin.

Berechnet:	Gefunden:
Ni 37,67%	a) 38,33% b) 38,29%
C 30,82 „	30,50 „
H 4,53 „	4,22 „
N 26,96 „	27,3 „

Nickelcyanid-1Propylamin.

Berechnet:	Gefunden:	
Ni 34,56%	a) 35,05%	b) 35,11%
C 35,34 „	35,80 „	
H 5,34 „	5,4 „	
N 24,75 „	25,00 „	

Nickelcyanid-1Butylamin.

Berechnet:	Gefunden:	
Ni 32,3 %	a) 32,41%	b) 32,52%
C 39,17 „	39,57 „	
H 6,03 „	6,11 „	
N 22,86 „	23,22 „	

Nickelcyanid-1Trimethylamin.

Berechnet:	Gefunden:
Ni 34,56%	35,56%
$N(CH_3)_3$ 34,78 „	34,60 „

Nickelcyanid-1Dimethylamin.

Berechnet: Ni 37,67% Gefunden: 38,22% bzw. 38,08%.

Wasserfreies Nickelcyanid und die aliphatischen Amine.

Wasserfreies Nickelcyanid läßt sich dadurch erhalten, daß man eine seiner Molekülverbindungen mit einem aliphatischen Amin zwecks Vertreibung des Liganden erhitzt, bis Gewichtskonstanz eingetreten ist. Seine Farbe ist braungelb. Es hat das spezifische Gewicht: 2,45.

Berechnet:	Gefunden:	
Ni 53,01%	a) 54,10%	b) 53,99%
N 25,31 „	25,17 „	

Das wasserfreie Nickelcyanid reagiert mit einer Reihe aliphatischer Amine in wasserfreiem Zustand äußerst lebhaft und unter starker Wärmeentwicklung. Beim präparativen Arbeiten ist deshalb starke Kühlung erforderlich. Von den primären Aminen lagern sich je zwei Mol an wasserfreies Nickelcyanid an. Das zweite Molekül Amin ist aber nicht sehr fest gebunden. Schon beim Stehen, schneller natürlich beim Erwärmen und bei der Berührung mit Wasser spaltet es sich ab. Auch Dimethylamin lagert zwei Mol an, Diäthylamin hingegen nur ein Mol.

Die Darstellung der Präparate geschah in der Weise, daß in einem peinlich getrockneten Kölbchen, das sich in einer Kältemischung befand, 1—1,5 g wasserfreies Nickelcyanid mit trocknem ebenfalls gekühltem Amin übergossen wurde. Die Präparate werden allmählich weißgrau. Das Kölbchen bringt man in einen Exsiccator, läßt es einen Tag über Natrium im Eisschrank stehen und pumpt schließlich das überschüssige Amin ab.

Nickelcyanid-2Methylamin.

Berechnet:	Gefunden:	
Ni 33,96%	a) 34,64%	b) 34,73%
C 27,78 „	27,38 „	
H 5,83 „	5,41 „	
N 32,43 „	32,15 „	

Nickelcyanid-2Äthylamin.

Berechnet:	Gefunden:	
Ni 29,22%	a) 30,5 %	b) 30,7%
C 35,85 „	35,52 „	
H 7,03 „	6,69 „	
N 27,9 „	27,5 „	

Nickelcyanid-2Probylamin.			Nickelcyanid-2Butylamin.		
Berechnet:	Gefunden:		Berechnet:	Gefunden:	
Ni 25,64%	a) 26,38%	b) 26,51%	Ni 22,84%	a) 23,80%	b) 23,88%
C 41,95 ,,	41,41 ,,		C 46,71 ,,	45,99 ,,	
H 7,93 ,,	7,50 ,,		H 8,63 ,,	8,00 ,,	
N 24,48 ,,	23,92 ,,		N 21,81 ,,	22,16 %	

Nickelcyanid-Diäthylamin.

Berechnet:	Gefunden:	
Ni 33,93%	a) 34,76%	b) 35,10%
C 39,17 ,,	38,2 ,,	
H 6,07 ,,	5,46 ,,	

Die Analyse stimmt nicht gut, was auf die Empfindlichkeit des Präparats zurückzuführen ist. Läßt man es an der Luft stehen, so färbt es sich grün, wobei Amin gegen Wasser ausgetauscht wird.

Nickelcyanid und Triäthylamin.

Es gelang nicht, Triäthylamin an Nickelcyanid anzulagern.

Bonn, *Chemisches Institut der Universität.* *Oktober 1928.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Oktober 1928.

In der voranstehenden Veröffentlichung sind die wichtigsten Ergebnisse, der vom Verfasser durchgeführten Untersuchungen geschildert. Zur Ergänzung des Gesagten seien im Folgenden noch einige Mitteilungen über die Dissoziationswärme der untersuchten Verbindungen, die experimentellen Methoden und die Eigenschaft einiger Körper gegeben.

Dissoziationswärmen.

Die thermodynamische Auswertung der aufgenommenen p. T. Diagramme zur vollständigen Berechnung der Affinität nach dem Verfahren von Nernst schien uns nicht zweckmäßig, da die chemischen Konstanten der gasförmigen Komponenten sowie andere für die Rechnung notwendigen thermischen Größen nicht hinlänglich bekannt sind. Ich habe die Kurven in der Weise ausgewertet, daß ich mit Hilfe der Formel, die sich aus dem 2. Hauptsatze ergibt, die Dissoziationswärmen der Verbindungen berechnete. Der Dampfdruck des Nickelcyanids ist in dem von uns benutzten Temperaturintervall (— 15° — 200° Cel.) so klein, daß er im Vergleich mit dem Dampfdruck der Amine = 0 gesetzt werden kann. Daher kann man den Dampfdruck der Molekülverbindungen vom Typus $Ni(CN)_2$. Amin als den Dampfdruck betrachten, den die organische Komponente über der Molekülverbindung als Bodenkörper entwickelt. Wir haben es mit einem univarianten System zu tun, das heißt im Gleichgewicht gehört zu jeder Temperatur ein bestimmter Druck. Bringen wir die erhaltenen Werte zur graphischen Darstellung, so erhalten wir die Dampfdruckkurve der Verbindung. Auf der Abszisse tragen wir die Temperatur und auf der Ordinate den Druck ab. Die Beziehung zwischen Dissoziationswärme und Dampfdruck wird durch die Clausius - Clapeyron'sche Gleichung ausgedrückt.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{B}{T\ (V_1 - V_2)}$$

In dieser Gleichung bedeuten: p den Dampfdruck, T die Temperatur, B die molare Dissoziationswärme der flüchtigen Komponenten (Amin) an die nichtflüchtige, V_1 das Molvolumen der Gasphase, V_2 das Molvolumen des kondensierten Systems. Die Molvolumina

des kondensierten Systems sind gegenüber denen der Gasphase sehr klein und können praktisch vernachläßigt werden. Da in unseren Versuchen die Dampfdrucke nur kleine Werte erreichen, darf man die allgemeine Zustandsgleichung der Gase anwenden. Setzen wir $V_2 = 0$ und für $V_1 = \frac{RT}{p}$, so erhalten wir:

$$\frac{dp}{dT} = B \frac{p}{R,T^2} \text{ oder } B = RT^2 . \frac{d\ (\ln p)}{dT}$$

Nimmt man an, daß die Dissoziationswärme innerhalb unserer Versuchsgrenzen unabhängig von der Temperatur ist und integriert die Gleichung, so erhält man die Näherungsformel:

$$\frac{R.\ T_1\ .\ T_2}{T_1 - T_2} .\ \ln \frac{V}{p_2}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich die Dissoziationswärme berechnen, wenn man für R = 1,986 cal und für T und p die erhaltenen Werte einsetzt.

Aus den Dampfdruckdiagrammen der Verbindungen des Nickelcyanids mit Ammoniak und den primären aliphatischen Aminen ergaben sich folgende Durchschnittswerte für die Dissoziationswärmen.

Molekülverbindung	Dissoziationswärme	Differenz
$(CN)_2$ Ni . NH_3	Cal. 2,79	1,67
$(CN)_2$ Ni NH_2 CH_3	4,46	2,14
$(CN)_2$ Ni NH_2 C_2H_5	6,60	1,61
$(CN)_2$ Ni NH_2 C_3H_7	8,21	1,51
$(CN)_2$ Ni NH_2 C_4H_9	9,72	

Die Werte zeigen, daß die Dissoziationswärmen der primären aliphatischen Amine an das Nickelcyanid mit wachsender Kohlenstoffkette zunehmen. Je steiler die Kurve verläuft, umso größer ist auch die Dissoziationswärme. Interessant ist, daß sich die Ammoniakverbindung gut in die Reihe einfügt, indem sie als einfachstes Amin die Reihe eröffnet. Sehen wir uns die Differenzen der Dissoziationswärmen der aufeinander folgenden Glieder an, so finden wir, daß diese ungefähr konstant sind. Die Aethylaminverbindung macht eine Ausnahme. Bei allen von uns untersuchten Verbindungen nehmen die Aethylamine eine Sonderstellung ein. Aus der Differenz sieht man, daß die Dissoziationswärme pro Methylengruppe um rund 1,6 Cal steigt. Im Laufe unserer Betrachtungen finden wir diese Annahme mehrmals bestätigt. Die Untersuchung der aliphatischen, sekundären Amine zeigte wegen des Verhaltens der Aethyl-

verbindung kein einheitliches Bild. Wir erhielten als Dissoziationswärme für Dimethylamin an Nickelcyanid 9,6 Cal und für Diaethylamin 9,8 Cal. Die Dissoziationswärme der letzteren Verbindung stimmt mit der für Butylamin überein. Die Annahme, daß isomere Körper gleiche Dissoziationswärme besitzen tritt jedoch nicht zu. Trimethylamin besitzt z. B. eine Dissoziationswärme von 11,6 Cal und Propylamin von 8,2 Cal für Nickelcyanid.

Gehen wir nun zur aromatischen Reihe über und untersuchen zunächst die Anilinverbindungen. Die Dampfdruckkurven dieser Körper wurden erstmalig von E. Hertel und E. Russel aufgenommen. Sie erhielten als Dissoziationswärme des Anilins in der Verbindung $(CN)_2$ Ni 2 Anilin den Wert 10,9 Cal. Duch längeres Erhitzen des Pulvers über feuchtem Phosphorpentoxyd auf 60° Cel. gelang es ihnen, ein Molekühl Anilin abzubauen. Aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven dieser Verbindung ergab sich die Dissoziationswärme 8,76 Cal. Wir stellten ebenfalls diese Verbindungen dar. Die Dampfdruckkurven stimmten ungefähr überein und als Dissoziationswärme erhielten wir für $(CN)_2$ Ni 2 Anilin B = 10,4 Cal. Die zweite Verbindung wurde von uns direkt - nicht mittels Abbau - dargestellt und ergab eine Dissoziationswärme von 8,6 Cal. Ferner nahmen wir mehrere Dampfdruckdiagramme der Benzylaminverbindungen auf. Sie stimmten alle gut überein. Der Kurvenverlauf ist bei diesen Verbindungen noch steiler als bei den Anilinkörpern; als Dissoziationswärmen erhielten wir für: $(CN)_2$ Ni · 2 Benzlamin 12,05 Cal und für $(CN)_2$ Ni. 1 Benzylamin 10,5 Cal. Die Kurve der w-Phenylaethylaminverbindung verläuft wieder flacher; liefert also einen niedrigeren Wert für die Dissoziationswärme. Wir erhielten 6,0 Cal. Fassen wir, die zuletzt untersuchten Verbindungen in einer homologen Reihe zusammen, so erhalten wir:

Molekülverbindung	Dissoziationswärme	Differenz
$(CN)_2$ Ni NH_2H	Cal 2,79	
$(CN)_2$ Ni $NH_2C_6H_5$	8,6	5,81
$(CN)_2$ Ni NH_2CH_2H	4,5	
$(CN)_2$ Ni $NH_2CH_2C_6H_5$	10,5	6,0

Die Differenz 1,9 Cal stimmt mit der Konstanten 1,6 Cal, die wir in der aliphatischen Reihe gefunden haben, überein. Wenn w-Phenylaethylamin eine kleinere Dissoziationswärme an Nickelcyanid aufweist als Anilin und Benzylamin, dann ist dies eine gute Uebereinstimmung mit den im Vorhergehenden angestellten Betrachtungen.

Der Unterschied der Verbindungen wird durch den Austausch eines H-Atoms gegen den Benzolring verursacht. Die Differenz gibt uns also die Zunahme der Bindungswärme, verursacht durch den Phenylrest, an.

Praktischer Teil.

1. Methoden.

Darstellungsmethoden. 5,7 gr. Nickelsulfat werden in 20 cbcm Wasser gelöst, auf 0° Cel. abgekühlt und mit einer eisgekühlten Lösung von 2,8 gr. Kaliumcyanid in 10 cbcm. Wasser versetzt.[1]) Es entsteht ein bläulich- dunkelgrüner, feinflockiger Niederschlag von wasserhaltigem Nickelcyanid Man schüttelt nun das Ganze gut durch und gibt unter Eiskühlung etwas mehr als die berechnete Menge des anzulagernden Körpers hinzu. Soll nur eine Komponente angelagert werden, so ist ein Ueberschuß des anzulagernden Körpers in den meisten Fällen ohne Einfluß auf die entstehende Verbindung. Will man jedoch noch eine zweite Komponente an das Nickelcyanid binden, so ist ein Ueberschuß zu vermeiden. Es ist gleichgültig ob man die Komponenten wasserfrei oder, falls sie in Wasser löslich sind, in wässeriger Lösung zum Nickelcyanidniederschlag zusetzt. Hierbei entsteht immer ein Farbenumschlag; man schüttelt das Ganze ca. 10 Min. gut durch und läßt es dann noch einige Stunden bei 0 ° Cel. stehen. Hierauf gießt man die Mutterlauge ab versetzt den Rückstand mit wenig Wasser und nutscht sofort ab, weil sonst gelegentlich Zersetzung eintreten kann. Da der Niederschlag sehr feinkörnig ist, muß man, um ein schnelles und gründliches Auswaschen zu ermöglichen, eine möglichst große Nutsche wählen. Zum Auswaschen benutzt man 96% Alkohol. Der Niederschlag wird in eine Porzellanschale abgeklatscht und im Vakuum über Ätzkali oder Natrium bis zur Staubtrockne stehen gelassen und schließlich gepulvert.

Zur Darstellung von Verbindungen mit 2 Äquivalenten Amin an Nickelcyanid ist mit wenigen Ausnahmen wasserfreies Nickelcyanid erforderlich. Nach zahlreichen Versuchen schienen folgende Darstellungsweisen die zweckmäßigsten zu sein. Der gefällte wasserhaltigen Nickelcyanidniederschlag, den man unter Eiskühlung in seiner Mutterlauge bis zur Lösung mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak versetzt, wird einige Zeit (ca. 15 Min.) stehen gelassen

1) K. A. HOFMANN und F. HÖCHTLEN, B 36, 1149 (1903)

und dann filtriert. Nach einiger Zeit kristallisiert aus dieser tiefblauen Flüssigkeit ein ammoniak- und wasserhaltiges Nickelcyanid aus. Diese Verbindung wird in einer Porzellanschale im Trockenschrank allmählich erhitzt. Hierbei tritt zunächst (bis etwa 205° Cel.) das Wasser, bei höheren Temperatur das Ammoniak aus. Der blaue Körper färbt sich lansam grünlich und wird braun-gelb. Die Annahme von E. Rissel, daß zum Eintritt der aliphatischen Amine in das wasserhaltige Nickelcyanid die Gegenwart von Benzol erforderlich ist, konnte nicht bestätigt werden. Das so dargestellte Nickelcyanid kann man auf eine andere - aber kostspielerige Weise schneller und bequemer darstellen, indem man den Nickelcyanidniederschlag mit etwas mehr als der berechneten Menge Aethylamin versetzt, umschüttelt abnutscht usw. Den feuchten Rückstand bringt man in eine Porzellanschale und erwärmt das ganze im Trockenschrank vorsichtig bis der violettstichig weiße Körper braun-gelb ist; bleibt hierbei das Gewicht konstant, so hat man ein Nickelcyanid von großer Reinheit. Fügt man nun zu dem braun - gelben Pulver unter Abschluß jeglicher Feuchtigkeit den anzulagernden Körper hinzu, so tritt ein Farbenumschlag ein. Das Ganze muß jedoch unter Eiskühlung geschehen, da sich sonst das Gemisch stark erwärmt (bis ca. 75° Cel.). Dann behandelt man das Ganze in Vakuum über Ätzkali bis zur Staubtrockne.

Analysenmethoden. Von den erhaltenen Verbindungen wurde meistens eine Elnmentaranalyse ausgeführt. Nickel wird in der Weise bestimmt, daß man die Substanz glüht wobei nur Nickel als Nickeloxyd zurückbleibt. Die Körper werden zunächst braungelb dann schwarz und schließlich dunkelgrün. Das Verbrennungsprodukt zeigt jedoch nicht immer eine olivengrüne Farbe, man erhält es zuweilen als braun-grauen bis hellgrauen Körper. Die Komponente scheint hier von Einfluß zu sein. Während z. B. die primären aliphatischen Amine, an Nickcyanid gebunden, immer olivengrünes Oxyd liefern, erhält man aus Anilin - Nickelcyanid stets braun - graues und aus Diaethylamin-Nickcyanid dunkelbraunes Nickeloxyd. Man erhitzt die Substanz sehr vorsichtig in einem Tiegel, den man mit einem Uhrglas bedeckt. Die meisten dieser Verbindungen beginnen bald zu glimmen. Man nimmt dann den Brenner fort und wartet, bis das Ganze zu einer schwarzen Masse verglimmt ist. Bernoulli und Grether[1]) nehmen an, daß bei

1) BERNOALLI und GRETHER B 1901, II 16 und Ch. Z. 25, 436

der Nickelverbindung $Ni(CN)_2 NH_3 H_2O$, die auch diese Eigenschaft besitzt, eine kleine Menge Nickel und Kohlenstoffnickel entsteht, was auch in unserem Falle möglich ist. Dann wird der unbedeckte Tiegel bis zur Rotglut erhitzt; bei stärkerem Erhitzen wird das Oxyd zu metallischem Nickel reduziert, und man erhält falsche Werte. Im allgemeinen fallen die Nickelwerte zu hoch aus, zuweilen bis zu 1%. Dies ist wahrscheinlich nicht wie Küspert und Rissel annehmen auf einem Verlust an flüchtiger Komponente zurückzuführen, denn eine Reihe andere Nickelverbindungen, bei denen letzteres ausgeschlossen ist, geben bis zu 0,9% höhere Werte als die berechneten. Die untersuchten Verbindungen gaben nach 10 Monaten noch immer dieselben Nickelwerte, und die Stickstoffwerte waren fast theoretisch. Aus diesem Grunde halte ich die Ansicht für wahrscheinlich, daß sich beim Glühen von Nickelverbindungen immer etwas $Ni_2 O_3$ bildet, wodurch man einen zu hohen Nickelwert erhält.

Stickstoff wurde nach Dumas, Kohlenstoff und Wasserstoff nach Liebig bestimmt.

Bestimmung des Molvolumens. Wir versuchten zuerst das Molvolumen volumetrisch in der von S. Skraub und Eisemann angegebenen Weise zu bestimmen. Die geringste Druckdifferenz macht sich bei dieser Methode stark bemerkbar, sodaß sie für unsere Versuche zu ungenau ist. Daher haben wir die indirekte Methode benutzt und das Molvolumen aus dem spezifischen Gewicht berechnet. Das spezifische Gewicht der Körper wurde mittels des Pyknometers bestimmt. Als Flüßigkeit benutzte ich Benzyl und Aethylalkohol.

Die Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Die im Pyknometer eingewogene Substanzmenge wird bis zum Halse des Kölbchens mit Alkohol übergossen. Man stellt dann das Gefäß in einen Vakuumexsiccator und saugt unter kräftigem Klopfen solange, bis keine Luftblasen mehr hochsteigen. Hierauf füllt man das Pyknometer mit der Flüßigkeit und bestimmt sofort die Temperatur. Nach dem Trocknen wurde von der Substanz eine Nickelbestimmung ausgeführt. Es zeigte sich immer, das der Körper unverändert geblieben war. Die Ermittlung des Molvolumens erfolgt durch Division des Molekulargewichtes durch das spezifische Gewicht der betr. Verbindungen.

Wasserhaltiges Nickelcyanid und die aromatischen Amine.

Die Aromatischen Amine die die Amidogruppe im Kern enthalten, zeigen ein wesentlich anderes Verhalten gegenüben wasserhaltigem Nickelcyanid als die aliphatischen und die jenigen Amine, die die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten. Von den aliphatischen ist nur Methylamin, welches sich zuweilen wie Anilin verhält; Während die höheren aliphatischen Amine ohne weiteres mit wasserhaltigem Nickelcyanid unter Entbindung des Wassers Verbindungen im Verhältnis 1 : 1 liefern, ist dies bei den aromatischen Aminen nicht der Fall. Das einzige aromatische Amin was sich anlagert ist Anilin und zwar meistens im Verhältnis 1 : 2. Toluidin und Xylidin geben keine Verbindungen, Toluylendiamin hingegen zeigte mit Nickelcyanid wieder einen Farbenumschlag nach grau; bildet also ein Anlagerungsproduckt. Die Anilinverbindung (1 : 2) ist im Gegensatz zu den entsprechenden aliphatischen Verbindungen sehr beständig. Nach monatelangem Stehen erhielten wir dieselben Werte wie gleich nach der darstellung. Die blau-graue Verbindung wird im Laufe der Zeit rötlich. Dies rührt vom Anilin her, welches frisch destilliert fast farblos und nach längerem Stehen ebenfalls rot gefärbt ist. Die Anilinverbindungen verglimmen nicht und liefern nach dem Glühen nie olivengrünes sondern immer braun-graues Nickeloxyd. Beim Behandeln mit Wasser erleidet der Körper keine Zersetzung, während die aliphatischen Verbindungen im Verhältnis 1 : 1 hierbei sogar zum Teil schon zersetzt werden. Es gelang uns auch Anilin und Nickelcyanid im Verhältnis 1 : 1 direkt darzustellen. Diese Verbindung ist grau-braun und wird mit der Zeit dunkelbraun, ohne daß sich die Anlyse sehr verändert. Dieser Körper ist ebenfalls sehr beständig.

Nickelcyanid und 2 Anilin

Diese Verbindung wurde nach Angabe von E. Rissel aus frisch gefälltem Nickcyanid und Anilin unter Eiskühlung dargestellt. Es wurde erst jedoch die Mutterlauge abgegossen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und dann mit Alkohol gewaschen. Die Analysenwerte siehe Seite 211.

Nickelcyanid und 1 Anilin.

Durch Abbau eines Anilinmoleküls mittels feuchtem Phosphorpentoxyd gelangt man zu dem braun-grauen Körper von der Formel $Ni(CN)_2$ 1 Anilin. Da dies sehr umständlich und quantitativ kaum

exakt durchführbar ist, versuchten wir den Körper direkt darzustellen Nach einer Reihe von Versuchen gelang es uns auch diese Verbindung direkt zu isolieren. In der Eiskälte frisch gefälltes Nickelcyanid wird in seiner Mutterlauge bei 0^0 Cel. mit einigen Tropfen Thiophenfreien Benzol versetzt und dann die für ein Molekül Anilin berechnete Menge zugegeben. Das Ganze wird 10 Min. kräftig geschüttelt und dann einen Tag im Eisschrank stehen gelassen. Man gießt dann die Mutterlauge ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Nach dem Abnutschen wäscht man mit Alkohol gut aus und trocknet im Vakuum über Ätzkali. Dann wurde der b aungraue Körper analysiert.

Nickelbestimmung: Einwage 0,1351 g Sbst.; gefunden für NIO 0,0503 g entspricht 29,25% Ni.
Einwage 0,2124 g Sbst.; gefunden für NIO 0,0789 g etspricht 29,19% Ni,

II. Kohlenstoffbestimmung: Einwage 0,1465 g Sbst. gefunden für CO_2 0,2557 g entspricht 47,6% C.

III. Wasserstoffbestimmung: Einwage 0,1465 g Sbst. gefunden für H_2O 0,0466 g entspricht 3,56% H.

Der Körper hat also die Struktur

CN
Ni . . . Anilin
CN

Wasserfreies Nickelcyanid und Anilin.

Braun-gelbes Nickelcyanid wurde in einem Rundkölbchen mit einem Ueberschuß an Anilin versetzt. Es trat keine Reaktion ein. Erst nach einem Tage hatte sich eine dunkelblaue Passte gebildet. Es war nicht möglich das überschlüßige Anilin auszuwaschen, ohne daß sich die Verbindung zersetzte. Wir erhielten nach dem Auswaschen mit Alkohol und nach dem Trocknen ein bläulich-graues Pulver.

Nickcyanid und Benzylamin.

Für die Untersuchungen der aromatischen Amine mit der Amidogruppe in der Seitenkette wurde Benzylamin gewählt. Dieses Amin verhält sich anders als alle anderen Amine und steht dem Ammoniak in seinem Verhalten gegenüber Nickelcyanid nahe. Unsere Versuche ergaben, daß Benzol keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion ausübt. Die Verbindungen, die man unter anscheinend

gleichen Bedingungen erhält sind zuweilen sehr von einander verschieden. Obgleich wir eine große Anzahl von Versuchen durchführten, war es nicht möglich für alle Variationen eine präzise Darstellung zu finden. Die Konzentrationsverhältnisse scheinen hierbei eine Rolle zu spielen. Alle Körper haben eine weiß-bläuliche Farbe und zeigen einen schwachen Geruch nach Benzylamin. Beim Trocknen schwitzen die Verbindungen und verändern sich sehr leicht. Sind sie einmal trocken so ändern sie sich nicht. Nimmt man statt wasserhaltigem Nickelcyanid das braun-gelbe, kühlt ab, fügt dann das Amin zu, so erwärmt sich das Gemisch auf ca. 65° Cel. wenn nicht gekühlt wird, und es entsteht eine Farbenänderung über weiß nach blau.

Wasserhaltiges Nickelcyanid und 1 Benzylamin.

Man versetzt den frisch gefällten Nickelcyanidniederschlag bei Eiskälte mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzylamin. Es entsteht eine blaugefärbte Verbindung die abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen wird. Dann wird der Niederschlag in eine Porzellanschale abgeklatscht und über Ätzkali im Vakuumexsiccator getrocknet. Der Körper schwitzt nicht. Das staubtrockene Pulver wurde analysiert.

I. Nickelbestimmung: Einwage 0,1974 g Sbst.; gefunden für N:O 0,0681 g entspricht 27,11% Ni.

Einwage 0,1820 g Sbst.; gefunden für N:O 0,0631 g entspricht 27,24% Ni.

II. Kohlenstoffbestimmung: Einwage 0,1563 g Sbst.; gefunden für CO_2 0,2831 g entspricht 49,40% C.

III. Wasserstoffbestimmungen: Einwage 0,1563 g Sbst.; gefunden für H_2O 0, 0602 g entspricht 4,31% H.

IV. Stickstoffbestimmung: Einwage 0,1206 g Sbst.; gefunden für N 20,68 cbcm bei 18° Cel. und 756 mm Druck entspricht 1,998% N.

Berechnet: Ni 26,94%: C 49,59%; H 4,17%; N 19,30%.

Die Verbindung muß also die Formel

CN
Ni . . . Benyylamin
CN

besitzen.

Nickelcyanid und 2 Benzylamin.

Gibt man zu wasserhaltigem Nickelcyanid unter Eiskühlung die berechnete Menge Benzylamin und läßt das Ganze unter Schütteln

einige Zeit im Eiswasser stehen, so erhält man einen blaustichigen Körper. Dieser wird abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Dem trocknen Pulver muß die Struktur zugeschrieben werden:

CN Benzylamin
Ni
CN Bnezylamin

denn die erhaltenen Analysenresultate stimmen hiermit überein.

I. Nickelbestimmung: Einwage 0,2022 g Sbst.; gefunden für NiO O, 0479 g entspricht 18,61% Ni.

Einwage 0,1865 g Sbst. gefunden für NiO 0,0449 g entspricht 1892% Ni.

II. Stickstoffbestimmung: Einwage 0,1247 g Sbst. gefunden für N 18,42 ccm bei 21° C und 758 mm Druck entspricht 17,11% N. Berechnet N 17,25%; Ni 18,06%.

Wasserfreies Nickelcyanid und Benzylamin.

Läßt man auf über Natrium getrocknetes Nickelcyanid Benzylamin im Ueberschuß unter kräftigem Rühren einwirken, dann wird das gelb-braune Pulver stellenweise weiß und färbt sich dann grau-braun. Es muß sehr gut gekühlt werden, da sich sonst das Gemisch bis auf 70° Cel. erwärmt. Dann wird die Paßte über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Nach 5 Tagen schien der Körper feucht und war blau-grau geworden. Er wurde im Vakuum bis zur Staubtrockne behandelt und dann analysiert. Es muß folgende Struktur für diese Verbindung angenommen werden:

CN
Ni . . . Benzylamin
CN

I. Nickelbestimmung: Einwage 0,1512 g Sbst. gefunden für NiO 0,0520 g entspricht 27,02% Ni.

Einwage 0, 1696 g Sbst. gefunden für NiO 0,592 g entspricht 27,43% Ni.

II. Kohlenstoffbestimmung: Einwage 0,1560 g Sbst. gefunden für CO_2 O, 2835 g entspricht 4[illegible],43% C.

III. Wasserstoffbestimmung: Einwage 0,1560 g Sbst. gefunden für H_2O 0,0608 g entspricht 4,35% H.

Berechnet: Ni 26,94%; C 49,59%; H 4,17%.

Weitere Verbindungen von Nickelcyanid, Benzylamin und Wasser.

Bei der Einwirkung von Benzylamin auf frischgefälltes Nickelcyanid erhält man nicht immer nur Verbindungen von Amin und

Cyanid, sondern es entstehen häufig Körper die noch Wasser enthalten. Diese ebenfalls nicht kristallisierten Substanzen bilden sich sogar leichter, als die rein Benzylamin-Nickelcyanid-Körper. Sie sind ebenfalls blau gefärbt. Benzylamin zeigt in diesem Punkt, von allen untersuchten Aminen die größte Ähnlichkeit mit Ammoniak Aus einer ammoniakhaltigen Nickelcyanidlösung scheiden sich nur wasserhaltige Komplexverbindungen aus, vom Typus $Ni(CN)_2 NH_3 (H_2O)$. Dies ist bei Benzylamin-Nickelcyanid auch häufig der Fall. In den meisten Fällen bildet sich die Verbindung

CN Benzylamin
Ni
CN H_2O

Der Körper hat eine blaue Farbe und ist sehr beständig. Nach monatelangem Aufbewahren erhielten wir stets dieselben Werte. Eine spezielle Darstellungsweise für die einzelnen Verbindungen konnten wir nicht finden. Empfindlich sind diese Körper beim Trocknen Geschieht dies im Vakuum über Natrium so schwitzt das Pulver; warscheinlich unter Abgabe von Wasser oder Amin.

Nickelcyanid und w Phenylaethylamin.

Wir stellten die Verbindung des Nickelcyanids mit w Phenylaethylamin in der von Rissel angegebenen Weise dar. Eine wässerige Lösung von salzsauren w-Phenylaethylamin wurde mit der äquivalenten Menge ammoniakalischer Nickelcyanidlösung versetzt, und das Ganze kräftig geschüttelt. Der Niederschlag wurde mit Ammoniak gewaschen und über Ätzkali im Vakuum getrocknet. Die Nickelbestimmung des violettstichigen weißen Pulvers ergab: Einwage 0,1734 g Sbst. gef. für NiO 0,0569 g entspricht 25,78% Ni
„ 0,1786 „ „ „ „ „ 0,0585 „ „ 25,69% „
Berechnet: Ni 25,32%.

Unsere Untersuchungen zeigten, daß man diesen Körper noch auf eine andere Art sehr rein erhalten kann. Frisch gefälltes Nickelcyanid wird in der Kälte in einem Ueberschuß von konzentriertem Ammoniak gelöst und einige Minuten stehen gelassen. Man filtriert dann den ausgefallenen Niederschlag ab und versetzt die blaue Lösung mit einem geringen Ueberschuß von in Wasser gelöstem w-Phenylaethylaminchlorhydrat. Die blaue Flüßigkeit wird noch einmal filtriert und dann leitet man Luft hindurch. Nach einiger Zeit fällt ganz allmählich ein fein flockiger Niederschlag aus. Die Geschwindigkeit dieser gleichsam nachgeahmten Kristalli-

sation läßt sich mittels des Luftstromes sehr schön regulieren und liefert ein sehr reines Produkt. Nimmt der Niederschlag nicht mehr zu, so nutscht man ab und wäscht den Rückstand mit Wasser aus. Man trocknet über Ätzkali im Vakuum. Die Verbindung fällt also in einem Ueberschuß von Ammoniak nicht aus. Hat sich aber einmal der Niederschlag gebildet und fügt man dann wieder Ammoniak hinzu, so löst sich der Bodenkörper nicht wieder auf. Die Flüßigkeit enthält. wie ihre Farbe vermuten läßt, wahrscheinlich einen wasserhaltigen Ammoniak-Nickelcyanid-Komplex. Hierin wird das Ammoniak von w-Phenylaethylamin verdrängt, obgleich, wenn die bei den Verbindungen isoliert sind, Ammoniak fester an Nickelcyanid gebunden ist als w-Phenylaethylamin. Die Analyse der erhaltenen Verbindungen ergab folgende Werte:
Einwage 0,2062 g; gef. für NiO 0,0674 g entspricht 25,68% Ni.
Berechnet: 25,31%

Die Verbindung hat also die Struktur

CN
Ni ... w-Phenylaethylamin
CN

Ammoniak Nickelcyanid und Benzol.

Die Verbindung wurde zuerst von K. A. Hofmann und Küspert erhalten. Wir stellten fest, daß die Reihenfolge in der man die Komponenten zusammenbringt ohne Einfluß auf die Reaktion ist. Die Temperatur bewirkt ebenfalls keine Änderung; die Versuche wurden zwischen 0° Cel. und 50° Cel. ausgeführt. An Stelle mit Essigsäure zu neutralisieren leiteten wir eine Zeit lang Luft durch die Flüßigkeit. Sämtliche erhaltenen Analysenwerte stimmtən mit der Formel $Ni(CN)_2 . NH_3 . C_6H_6$ überein. Einmal getrocknet ist das violettstichig-blaue Pulver sehr beständig. Durch Erwärmen im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz wurde das Benzol quantitativ entfernt. Man erhält einen grünen Körper, dessen Nickelwert auf eine Verbindung $Ni(CN)_2 NH_3$ schließen läßt. Läßt man den abgenutschten und mit Wasser und Alkohol ausgewaschenen Niederschlag in einer Porzellanschale feucht an der Luft stehen, so färbt sich die Oberfläche nach einigen Tagen tiefblau, und man nimmt deutlich Benzolgeruch war Das Benzol wird hierbei wahrscheinlich gegen Wasser ausgetauscht. Dieser Austausch geht sehr langsam vor sich und zeigt, daß der Körper in feuchtem Zustande

viel leichter das Benzol verliert als in getrocknetem. Die Tatsache, daß Nickelcyanid nur in Verbindung mit Ammoniak diesen Kohlenwasserstoff anzulagern vermag, macht wahrscheinlich, daß die Affinität zum Benzol von dem Komplex Nickelcyanid-Ammoniak ausgeht.

Nickelcyanid und Benzol.

Sämtliche Versuche Benzol direkt an Nickelcyanid anzulagern schlugen fehl. Sowohl wasserhaltiges als auch wasserfreies Nickelcyanid blieben unverändert.

Nickelcyanid Ammoniak und Wasser.

Besonderes Interesse hatte für uns der Körper $Ni(CN)_2 4H_2O$, den K. A. Hofmann und Höchtlen[1]) einmal erhalten hatten, um an ihm einen Abbau der Wassermoleküle durchzuführen und die Haftfestigkeit zwischen Nickelcyanid und den einzelnen Wassermolekülen zu bestimmen. Höchtlen erhielt diese Verbindung aus einer unter Eiskühlung dargestellten ammoniakalischen Nickelcyanidlösung, die er nach 15 Min. über Glaswolle abfiltrierte und dann einige Tage stehen ließ. Wir führten eine große Anzahl von Versuchen durch und erhielten stets aus ammoniakalischen Lösungen ammoniak- und wasserhaltiges Nickcyanid. Löst man Nickelcyanid in wässerigem konzentriertem Ammoniak auf, so entsteht eine blaue Flüßigkeit. Diese wird einige Zeit auf 0^0 Cel. gehalten. Sie färbt sich allmählich blau-rot und wird schließlich tiefrot. Es entsteht ein flockiger weiß-bläulicher Niederschlag den man abnutscht. Nach weiterem Stehen wird die Lösung stahl-blau. Sollte sich noch etwas von dem flockigen Niederschlag abscheiden, so ist nochmals zu filtrieren. Dann läßt man das Ganze ca. 3 Tage im Eisschrank stehen. Aus dieser stahlblauen Flüßigkeit scheiden sich plattenartig blaue Kristallmassen ab. Diese werden abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Läßt man die blaue Flüßigkeit noch einige Wochen stehen so entfärbt sie sich, und es scheidet sich schließlich weißgelb-grün-stichiges wasserhaltiges Nickelcyanid ab. Wie die Analyse zeigt ist dieses von großer Reinheit.

Einwage 0,2112 g Sbst. gef. für NiO 0,1094 entspricht 40,66% Ni.
„ 0,1853 „ „ „ „ „ 0,0957 „ 40,57% „
Berechnet für Ni 40,0%

1) K. A. HOFMANN und HÖCHTLEN, B 39, 1140 (1903)

Die Versuche wurden dann geändert indem wir das Ammoniak schnell im Vakuum entfernten. Dies blieb ohne Einfluß auf das Endprodukt. Dann wechselten wir die Konzentrationen und arbeiteten auch bei verschiedenen Temperaturen. Hier zeigte sich eine Anderung. Diese Lösungen färbten sich anders, zuweilen erhielten wir blutrote Flüßigkeiten; am Schluß jedoch hatte die Flüßigkeit immer eine blaue Farbe.

Erhielten wir keine plattenartige Kristalle, so entstanden meistens Nadeln, die beim Stehen an der Luft verwittert sind und deren Nickelwert auf den von Bernoulli und Grether [1]) dargestellten Körper von der Formel $Ni\,(CN)_2\,NH_3\,{}_2\,.\,H_2O$ stimmte.

Nickcyanid und Benzylalkohol.

Schon E. Rissel hatte vergeblich nach einer Verbindung Nickelcyanid-Benzylalkohol gesucht Sämtliche Versuche Anlagerungsprodukte zwischen diesen beiden Körpern zu erhalten scheiterten auch bei uns.

---

1) BERNOALLI und GRETHER B 1901, II 16 und Ch. Z. 25, 436.

Lebenslauf.

Ich, Fritz Riedel (kath. Konfession) wurde am 7. Oktober 1901, zu Köln-Deutz als Sohn des Lokomotivführes Friedrich Riedel geboren. Nach Besuch der Volksschule und des Realgymnasiums zu Köln-Deutz erhielt ich Ostern 1922 das Reifezeugnis. Vom Sommersemester 1922 bis zum Sommersemester 1923 studierte ich an der Universität Köln Chemie. Die nächsten vier Semester erhielt ich meine Ausbildung an der Universität zu Wien, wo ich im Wintersemester 1924 das 1. Examen bestand. Vom Wintersemester 1925 ab war ich wieder in Köln immatrikuliert, von wo ich nach Ablegung des 2. Examens zur Universität Bonn übersiedelte. Im Wintersemester 1926/27 begann ich hier mit der Ausführung vorliegender Arbeit, die ich im August 1928 beendete. Die Dr. Prüfung bestand ich am 12. Dezember 1928.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Privatdozent Dr. Eduard Hertel verpflichtet, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, und der mit unermüdlichem Interesse ihren Fortgang verfolgte.